

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公告

## ⑫特許公報(B2)

昭58-7077

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和58年(1983)2月8日

H 05 K 3/38

C 25 D 11/38

H 05 K 3/22

6465-5F

7141-4K

6332-5F

発明の数 2

(全5頁)

1

2

## ⑭印刷回路用銅箔およびその製造方法

⑰特 願 昭 54-164112

⑱出 願 昭 54(1979)12月19日

⑲公 開 昭 56-87695

⑳昭 56(1981)7月16日

㉑発 明 者 日野英治

日立市宮田町 3453番地日本鋳業  
株式会社日立製錬所内

㉒発 明 者 林正宣

日立市宮田町 3453番地日本鋳業  
株式会社日立製錬所内

㉓発 明 者 鈴木孝

日立市宮田町 3453番地日本鋳業  
株式会社日立製錬所内

㉔出 願 人 日本鋳業株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目 10番1号

㉕代 理 人 弁理士 倉内基弘 外 1 名

## ㉖引用文献

特 公 昭 35-4921(JP, B1)

特 公 昭 43-6901(JP, B1)

特 開 昭 55-102288(JP, A)

## ㉗特許請求の範囲

1 銅箔の少くとも一面に亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とより成る混合物の被覆層を具備せしめたことを特徴とする印刷回路用銅箔。

2 亜鉛塩または酸化亜鉛とクロム酸塩とを含むめつき液を用いて電気めつきを行うことにより銅箔の少くとも一面に亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とよりなる混合物被覆層を形成させることを特徴とする印刷回路用銅箔の製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、印刷回路用銅箔の製造方法に関するものであり、特に防錆特性に秀れ、且つ印刷回路用銅箔に要求される様々の特性を兼備した印刷回路用銅箔の製造方法に関するものである。

印刷回路用銅箔は一般に樹脂基材に高温高压下で積層接着される。その後、目的にあつた回路を形成するべくエッチング処理が施され、最終的に所要の電気素子が半田付けされてテレビ、ラジオ等の一般家電用の回路板あるいは電算機を含む各種電子機器用の精密制御回路板が形成される。銅箔の樹脂基材に接着される表面は接着目的のために粗化されておりそして積層回路板上で露呈される他面は平滑状態とされている。従つて、印刷回路用銅箔には、以下に記載するような様々の特性が要求される。

先ず、平滑な光沢面の側に要求される特性としては、(1)外観がきれいであること、(2)防錆力が適度にあり、美観を損わないこと、(3)積層接着時に熱変色しないこと、(4)半田とよく濡れること等が挙げられ、他方粗面の側に要求される特性としては半田づけ前後の剥離強度が大きいことおよび防錆力が適度にあることが特に重要である。更に、銅箔全体として要求される特性としては(1)エッチング速度が遅すぎたり、エッチング残を生じたりまたオーバーエッチングを生じることがないように適正なエッチング処理を行いうること、(2)比抵抗が小さいこと等が主に挙げられる。このように、印刷回路用銅箔には多様のしかも異質の特性が要求され、しかも電子機器分野の進歩に伴い印刷回路板に要求される品質は益々厳しいものとなつて

いる。

従来、印刷回路用銅箔の処理方法として、六価クロムイオンを用いたクロメート処理、銅とのキレート化反応を利用した有機剤処理、銅より卑な金属あるいはそれらの合金の被覆処理等が行われてきている。これら方法は、前述した特性の一部の好適化を計る反面、他の特性は改善されないか若しくは逆に悪化し、総合的な観点からいづれも満足すべきものでない。具体的に述べると、クロメート処理銅箔は、外観はきれいであるが、高温多湿時における防錆力が弱く、また半田濡れ性お

3

よび熱変色の点で欠点がある。キレート有機剤による処理は、きれいな外観と良好な半田濡れ性を与える反面、防錆および熱変色の点で問題があり、更にはフェノール樹脂基板に接着した場合剥離強度が低下するという問題もある。銅より卑な金属による被覆処理は薄付けと厚付けという二態様で実施されているが、薄付けの場合高温多湿時には防錆力が劣化したフェノール樹脂基板に接着した際剥離強度が低下するという欠点があり、他方厚付けの場合平滑な光沢面の外観が銅の光沢を有せず被覆金属の色を呈するようになりまた粗面においてエッチング時にオーバーエッチングが発生しやすい。更に、厚付け金属めつきされた銅箔は場合により、品質特性を向上させるため熱処理を施されるが、この場合にはそのための設備や手間が必要となり、コスト高となる。

以上説明したように、従来方法で処理された印刷回路用銅箔はそれぞれの方法に固有な欠点を有し、いまだ総合的観点から満足すべき諸特性を兼備する印刷回路用銅箔を生成するための処理方法は確立されていない。特に、銅箔が輸送時や保管時に錆びることにより外観が悪化した爾後の処理にも支障をきたすことが問題となっており、例えば前記クロメート処理により形成される酸化クロム膜を厚くすればするほど防錆性は改善されるが、他方半田づけ性が極端に悪化する。

このような斯界の現状に鑑みて、本発明は、秀れた防錆力を具備しそしてその他の諸特性をも要求される水準以上に合せ持った印刷回路用銅箔の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者は、このような目的に対して銅箔の表面に亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物との混合物から成る被膜層を形成することにより両物質の作用が相俟って印刷回路用銅箔として好適な諸特性を銅箔に具備せしめうることを見出した。

斯くして、本発明は、銅箔の少くとも一面に亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とより成る混合物の被覆層を具備せしめたことを特徴とする印刷回路用銅箔を提供する。

更に、本発明は、亜鉛塩または酸化亜鉛とクロム酸塩とを含むめつき液を用いて電気めつきを行うことにより銅箔の少くとも一面に亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とよりなる混合物被覆層を形成させることを特徴とする印刷回路用銅箔の製

4

造方法をも提供する。ここで少くとも一面とは銅箔の片面あるいは両面を意味するものである。前述したように被覆処理は両面に施すことが好ましいが目的に応じて片面のみ被覆処理する場合もある。

以下本発明について詳しく説明する。

本発明の処理の対象とする銅箔は圧延銅箔あるいは電解銅箔の片面を粗化処理したものである。粗化処理は、樹脂基材に接着する面の積層後の剥離強度を高めることを目的とするもので、銅箔の表面に銅の突起状の電着層を形成するための所謂焼き電着により行われるのが一般的である。粗化処理に使用される電解液組成、電解条件、前処理ならびに後処理等については様々のものが既に公知されており、ここでは説明を省略する。いずれにせよ、こうして得られる銅箔は、一側において平滑な光沢面をそして他側において凹凸のある粗面を有している。

本発明に従えば、片面を粗化された銅箔はその少くとも一面に亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物との混合物から成る層を被覆される。被覆処理は、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $Na_2Cr_2O_7$  あるいは  $CrO_3$  のうちの少くとも1種と、 $ZnO$  または  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  のうち少くとも1種と、 $NaOH$  あるいは  $KOH$  のような水酸化アルカリを含む処理液を使用して電解めつきすることにより実施される。上記処理液に浸漬して付着層を形成せしめるだけでは、所望の剥離強度、防錆力等の諸特性が得られない。以下に実施条件を示す。

液組 成	$K_2Cr_2O_7$	
	(あるいは $Na_2Cr_2O_7$ , $CrO_3$ )	2~10 g/l
	$NaOH$ あるいは $KOH$	10~50 g/l
	$ZnO$ あるいは $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.05~10 g/l
PH		7~13
浴温		20~80 °C
電流密度		0.05~5 A/dm <sup>2</sup>
時間		5~30 秒
アノード		Pt-Ti 板、 ステンレス鋼板

このような混合物被膜形成のための電解条件はきわめて微妙であり、処理液の組成、浴温、電流密度、電解時間が相互に関連して生成する被膜の特性に影響を及ぼすから、一義的に条件を定義するのは困難である。また、処理ずみの製品に対して

5

も各種特性のうちのいずれの特性を特に要求されるかまたどの程度の水準を要求されるかについて需要側の容認度も異なる。従つて、上記した電解条件は、個々の因子の実施可能な条件であつて、これらの範囲のうちから最適の条件値の組合せを選択する必要がある。要は、亜鉛あるいは酸化亜鉛とクロム酸化物を共に含む緻密なしかも銅箔に密着した一様な厚さの被膜が形成されればよい。被膜の厚さは電流密度、電着時間の増加と共に厚くなるが銅箔の光沢のある外観を失わせぬ程にしかも所定の防錆力、剥離強度等を発現するに充分のものでなければならない。一般にクロム酸化物はクロム量として $15 \mu g/dm^2$ 以上、亜鉛量は $30 \mu g/dm^2$ 以上の被覆量が要求される。粗面側と平滑面側とで厚さを異ならしめてもよい。

本方法は、連続した銅箔を水洗後処理槽に連続的に浸して電解を行うことにより実施しうる。例えば、処理槽上方から垂直下方に銅箔を導入しそして槽底に設けた案内ロールを経て銅箔を垂直上方に導出し、そして両面被覆の場合は両垂直行路の外側とその中央に計3枚（片面被覆の場合は両垂直行路の外側に計2枚あるいはその中央に1枚）の陽極を配することにより連続処理が可能である。処理後の銅箔は水洗および乾燥を経て巻取られる。こうして得られる銅箔は、基板に加熱圧着することにより印刷回路用銅張積層板とされ、所定の

6

加工操作を経た後、印刷回路板として使用に供される。

以下、本発明の効果を示すため幾つかの試験例を示す。試験は片面を粗化した電解銅箔を用いて表I～IIIに示す条件の下で15秒間の電解処理によつて行つた。なお表中の評価事項は以下の方法条件の下で為されたものである：

防錆力

加速試験として10%多硫化アンモニウム中に10分間浸漬し、表面の黒化状態から目視により◎、○および×の三段階で判定。

熱変色

温度 $160^\circ C$ の熱オープン中に15分間静置し表面の焼け状態を観察し、やはり◎、○および×の三段階で判定。

エッチング

38%の塩化第2鉄原液に浸漬。

半田濡れ性

銅箔と半田との接触角を市販のソルダグラムにより測定。

前処理として10%硫酸で酸洗し、水洗、乾燥後、ブリフラックスを塗布した。

剥離強度

フェノール樹脂基板およびガラスエポキシ基板に銅箔を積層接着し、剥離強度を測定。

表 I

試片 No	浴温 ( $^\circ C$ )	電流密度 ( $A/dm^2$ )	組 成			外 観	防 錆 力	耐 熱 変 色 性	エッチング 残オープン エッチング	半田ぬれ 角(度)	剥離強度(kg/cm)	
			CrO <sub>3</sub>	NaOH	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O						フェノール 樹 脂	ガラス エポキシ 樹 脂
1	60	0.5	5g/l	20g/l	0.5g/l	◎	○	◎	無	79.7	2.0	2.1
2		1.0				◎	○	◎	"	83.0	2.05	2.25
3		5.0				◎	○	◎	"	106.1	2.20	2.30
4		0.5			5.0g/l	◎	○	◎	"	42.6	2.05	2.25
5		1.0				◎	◎	◎	"	48.9	2.05	2.25
6		5.0				◎	◎	◎	"	48.2	2.25	2.25
7	30	0.5	5g/l	20g/l	5g/l	◎	◎	◎	"	48.8	2.0	2.4
8		1.0				◎	◎	◎	"	48.9	2.35	2.4
9		5.0				◎	◎	◎	"	46.4	2.25	2.3

試片 No	浴温 (℃)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	組 成			外 観	防 錆 力	耐 熱 変 色 性	エッチング 残オーバー エッチング	半田ぬれ 角(度)	剥離強度(kg/cm)	
			CrO <sub>3</sub>	NaOH	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O						フェノール 樹 脂	ガラス エポキシ 樹 脂
比較例 1 (両面亜鉛被膜)						◎	×	◎	無	50	0.5	2.0
比較例 2 (両面クロム酸化物被膜)						◎	×	×	〃	110	1.8	2.0

表 II

試片 No	浴温 (°C)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	組 成			外 観	防 錆 力	耐 熱 変 色 性	エッチング 残オーバー エッチング	半田ぬれ 角(度)	剥離強度(kg/cm)	
			CrO <sub>3</sub>	NaOH	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O						フェノール 樹 脂	ガラス エポキシ 樹 脂
10	60	0.5	5g/l	40g/l	5g/l	◎	◎	◎	無	42.1	2.0	2.3
11		1.0				◎	◎	◎	"	41.6	2.2	2.3
12		5.0				◎	◎	◎	"	45.1	2.2	2.3
13	30	0.5	5g/l	40g/l	5g/l	◎	○	◎	"	47.5	2.3	2.2
14		1.0				◎	◎	◎	"	46.9	2.3	2.4
15		5.0				◎	◎	◎	"	51.2	2.3	2.3

表 III

試片 No	浴温 (°C)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	組 成			外 観	防 錆 力	耐 熱 変 色 性	エッチング 残オーバー エッチング	半田ぬれ 角(度)	剥離強度(kg/cm)	
			CrO <sub>3</sub>	NaOH	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O						フェノール 樹 脂	ガラス エポキシ 樹 脂
16	60	5.0	5	40	0.05	◎	○	○	無	115	1.9	2.0
17	20	5.0	2	50	1.0	◎	○	○	無	49	2.3	2.4
18	80	5.0	5	40	5	◎	◎	○	無	60	2.3	2.4
19	30	5.0	5	10	5	◎	○	○	無	57	2.3	2.5

以上の試験結果からわかるように、処理生成被膜は浴温、組成液の組成、電流密度を適切に選定することにより防錆力、半田づけに際しての耐熱変色性、エッチング特性、半田ぬれ性および剥離強度いずれにも秀れた印刷回路用として適したものとなりうる。表Iには比較例として比較例1には銅箔の両面に亜鉛被膜を750μg/dm<sup>2</sup>付着した場合作して比較例2には銅箔の両面にクロム酸化物被膜を45μg/dm<sup>2</sup>付着した場合の試験結果を示してある。防錆力、耐熱変色性および剥離強度の点で本発明の方が印刷回路用銅箔とし

て総合的に秀れた特性を兼備する銅箔の製造を可能ならしめることがわかる。表IIIから、先に挙げた実施条件のうちの一つの因子が上限あるいは下限値にある場合でも他の因子を適当に選ぶことにより印刷回路用銅箔として許容されうる銅箔の製造が可能であることがわかる。

一般に、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>あるいはCrO<sub>3</sub>のようなクロム源およびZnOあるいはZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>Oは処理液中の濃度がそれぞれ2g/lおよび0.05g/l以下であると、良好な混合物被膜が形成されず、逆に共に10g/lを越える程に

9

多量であると処理液中に沈殿が生じた電着物も粗くなる。また、亜鉛を  $ZnO_4^{2-}$  の形で安定させるためには遊離の  $NaOH$  あるいは  $KOH$  が  $10 g/l$  以上必要であり、特に  $NaOH$  あるいは  $KOH$  を  $20 g/l$  以上加えると処理液中に亜鉛 5 の沈殿を生じない。緻密な電着物を得るためには  $50 g/l$  を越えるべきでない。浴温も生成物の特性に微妙な影響を及ぼすが、 $20 \sim 80^\circ C$  の範囲で実施可能である。電流密度はその増大に伴い剥離強度の増加をもたらす。 $0.05 A/dm^2$  以下 10

10

では許容しうる電着物は生ぜず、他方  $5 A/dm^2$  を越えると電着物の性状が粗くなる。

以上説明した通り、本発明によつて、防錆性を含め印刷回路用銅箔として要求される諸特性を兼備した銅箔が連続した工程において簡便にしかも安価に製造され、今後増々多量にしかも厳しい品質の下で印刷回路用銅箔を製造することを必要とされる状況において本発明の意義はきわめて大きい。



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-087695

(43)Date of publication of application : 16.07.1981

(51)Int.Cl.

C25D 11/38  
H05K 3/00

(21)Application number : 54-164112

(71)Applicant : NIPPON MINING CO LTD

(22)Date of filing : 19.12.1979

(72)Inventor : HINO EIJI  
HAYASHI MASANORI  
SUZUKI TAKASHI

## (54) COPPER FOIL FOR PRINTED CIRCUIT AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture copper foil for printed circuit having simultaneously various desired properties including rust preventive property at a low cost, by forming mixed coating of zinc or zinc oxide etc. by electroplating at least on one surface of the copper foil with plating soln. contg. zinc salt etc.

CONSTITUTION: Electroplating is performed by using plating soln. contg. zinc salt or zinc oxide and chromate at least on one surface of copper foil to form a mixed coating composed of zinc or zinc oxide and chromium oxide. Hereby copper foil for printed circuit excellent in rust preventive power, resistance to thermochromism, and peeling strength is manufactured simply and at a low cost by a continuous process.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

